



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09117782 A**(43) Date of publication of application: **06 . 05 . 97**

(51) Int. Cl. **C02F 1/74**
B01J 23/42
C02F 1/58
C02F 1/72

(21) Application number: **07299272**(22) Date of filing: **23 . 10 . 95**(71) Applicant: **KANSAI ELECTRIC POWER CO
INC:THE KURITA WATER IND
LTD**

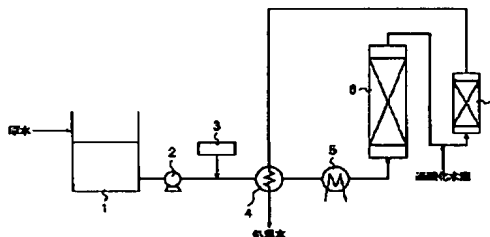
(72) Inventor: **YUASA YOSHIRO
IZUMITANI SUSUMU
KAGAWA KOJI
ASADA TOMOYUKI
NAKAHARA TOSHIJI
TAKABAYASHI YASUHIKO
JOKO ISAO**

(54) **TREATMENT OF AMMONIA-CONTAINING WASTE WATER** COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the total nitrogen concn. by blowing a specified gaseous oxygen into an ammonia-contg. waste water under specified pressurized conditions, bringing the water into contact with a noble metal carrying catalyst under specified heated conditions, then adding hydrogen peroxide and bringing the water into contact with a noble metal carrying catalyst under specified heated conditions.

SOLUTION: The ammonia-contg. waste water is sent by a pump 2 from a raw water tank 1 under pressure, and gaseous oxygen having $\approx 90\%$ purity is blown from an oxygen generator 3 into the water at $3-10\text{kg/cm}^2$ (gage pressure). The water is heated by the remaining heat in a heat exchanger 4, further heated to $140-180^\circ\text{C}$ by a heater 5 and sent to a catalytic reaction tank 6, and the ammonia is removed by the cracking reaction between ammonia and oxygen catalyzed by a noble metal carrying catalyst. Hydrogen peroxide in an amt. more than the equivalent to residual ammonia is added to the treated water leaving the reaction tank 6, and the water is sent to a catalytic reaction tank 7 and brought into contact with a noble metal carrying catalyst at $140-180^\circ\text{C}$.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-117782

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/74	1 0 1		C 0 2 F 1/74	1 0 1
B 0 1 J 23/42			B 0 1 J 23/42	M
C 0 2 F 1/58	CD J		C 0 2 F 1/58	CD J P
1/72	Z A B		1/72	Z A B B

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-299272

(22) 出願日 平成7年(1995)10月23日

(71) 出願人 000156938

関西電力株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 湯浅 芳郎

大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内

(72) 発明者 泉谷 進

大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内山 充

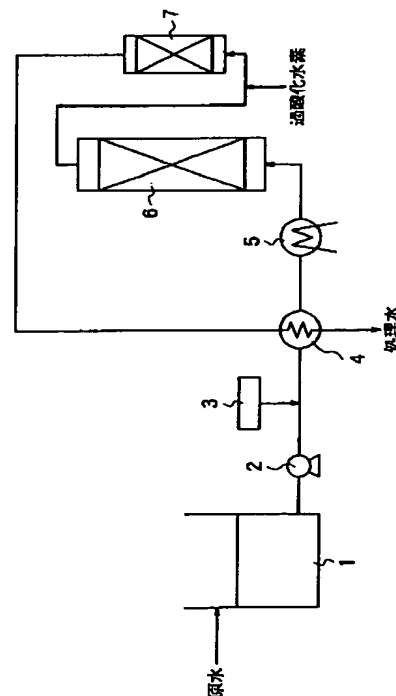
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニア含有排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】再処理が必要な副生物の発生がなく、小型の反応装置により処理を行い、処理水中の全窒素濃度を10 mg/リットル以下にすることができる、経済的に有利なアンモニア含有排水の処理方法を提供する。

【解決手段】アンモニア含有排水に、3～10 kg/cm² (ゲージ圧)の加圧条件下で純度90%以上の酸素ガスを吹き込み、140～180℃の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させたのち、処理水に過酸化水素を添加し、140～180℃の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させることを特徴とするアンモニア含有排水の処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アンモニア含有排水に、 $3\sim 10\text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)の加圧条件下で純度90%以上の酸素ガスを吹き込み、 $140\sim 180^\circ\text{C}$ の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させたのち、処理水に過酸化水素を添加し、 $140\sim 180^\circ\text{C}$ の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させることを特徴とするアンモニア含有排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アンモニア含有排水の処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高濃度にアンモニアを含有する排水を処理して、全窒素が 10 mg/L 以下の処理水とする、経済的で効率よく高度処理を行うことができるアンモニア含有排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】肥料工場排水、染料工場排水、半導体工場排水や発電所排水などには、アンモニアがかなりの量含まれている。アンモニアは、閉鎖性水域において富栄養化の源となるので、排水処理によって除去しなければならない。排水中のアンモニアの除去方法として、従来より、高温高圧下における空気酸化方法、ゼオライトを用いた吸着処理方法、亜硝酸アンモニウムとして熱分解処理する方法、生物学的硝化脱窒法などが知られている。高温高圧下における空気酸化方法は、 50 kg/cm^2 以上の高圧下でアンモニア含有排水に空気を吹き込み、アンモニアを分解して窒素ガスとして除去する方法である。この方法は、高圧を必要とするために、設備が高価なものとなる上に、爆発の危険を伴い、反応容器が腐食しやすくなるという欠点がある。ゼオライトを用いた吸着処理方法は、ゼオライトの有するイオン交換能を利用し、ゼオライトにより排水中のアンモニアを吸着して除去する方法であるが、イオン交換平衡に達したゼオライトを再生する際、高濃度のアンモニア含有廃水が排出されるため、再度その処理が必要となる欠点がある。亜硝酸アンモニウムとして熱分解処理する方法は、アンモニアを含有する排水に亜硝酸塩を添加して亜硝酸アンモニウムとしたのち、加温条件下で貴金属触媒と接触して分解し窒素ガスとして処理する方法である。この方法では、アンモニア性窒素にに対し当量の亜硝酸性窒素を加える必要があり、排水中に存在するアンモニアと当量の亜硝酸が必要となるため、アンモニアを高濃度に含有する排水についてはランニングコストが高くなるという欠点がある。生物学的硝化脱窒法は、硝化細菌によりアンモニアを亜硝酸性又は硝酸性窒素に酸化したのち、脱窒細菌により窒素ガスに還元する方法である。この方法は、微生物反応であるため、種々の変動要因に対して分解活性が不安定である上、反応速度が遅く滞留時間を長くとる必要があり、装置の設置面積が広くなり、かつ

汚泥の後処理が必要であるなどの欠点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、再処理が必要な副生物の発生がなく、小型の反応装置により処理を行い、処理水中の全窒素濃度を 10 mg/L 以下にすることができる、経済的に有利なアンモニア含有排水の処理方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アンモニア含有排水に加圧下に高純度の酸素ガスを吹き込んで加温接触分解したのち、さらに処理水に過酸化水素を添加して加温接触分解することにより、排水中のアンモニアを効率よく処理し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)アンモニア含有排水に、 $3\sim 10\text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)の加圧条件下で純度90%以上の酸素ガスを吹き込み、 $140\sim 180^\circ\text{C}$ の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させたのち、処理水に過酸化水素を添加し、 $140\sim 180^\circ\text{C}$ の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させることを特徴とするアンモニア含有排水の処理方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、

(2)純度90%以上の酸素ガスが、PSA (Pressure Swing Adsorption)方式で空气中から分離した酸素ガスである第(1)項記載のアンモニア含有排水の処理方法、(3)貴金属担持触媒が、多孔質担体に白金を $0.05\sim 10$ 重量%担持させたものである第(1)項又は第(2)項記載のアンモニア含有排水の処理方法、及び、(4)多孔質担体が、比表面積 $10\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ のチタニア粒状物である第(3)項記載のアンモニア含有排水の処理方法、を挙げることができる。

【0005】

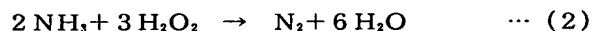
40 【発明の実施の形態】本発明方法を適用することができるアンモニア含有排水としては、例えば、染料工場の排水、肥料工場の排水、半導体工場の排水、発電所の排水などを挙げることができる。本発明方法は、アンモニア性窒素を $500\sim 2,000\text{ mg/L}$ のように高濃度に含有するアンモニア含有排水の処理に適している。本発明方法においては、第1段のアンモニアの分解を、 $3\sim 10\text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)の加圧条件下に純度90%以上の酸素ガスをアンモニア含有排水に吹き込み、 $140\sim 180^\circ\text{C}$ の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させることにより行う。本発明方法において、酸素ガス吹き込みの圧力は $3\sim 10\text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)であり、より好ましくは $5\sim 10\text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)である。従来のアンモニア含有排水の空気酸化処理は、通常 50 kg/cm^2 以上の高圧下で行うため、爆発の危険や反応容器の腐食の問題が避けられなかった。また、強いて 10 kg/cm

以下の低圧下で空気酸化を行おうとすると、アンモニアの分解効率が悪く、装置が極端に大型化するため現実的ではなかった。本発明方法においては、純度90%以上の酸素ガスを吹き込み、加温条件下に接触分解することにより低圧下でのアンモニアの接触酸化分解が可能となった。本発明方法においては、純度90%以上の酸素ガスを使用する。酸素ガスの純度が90%未満になると、吹き込むべき気体の容量が増加し、反応槽内における液に対する気体容積が増大して、酸素、液、触媒の3者の接触効率が低下し、アンモニアの分解効率が低下するおそれがある。本発明方法において使用する酸素ガス源に特に制限はなく、酸素ポンプ、液体酸素などを使用することができるが、PSA方式による酸素発生装置を設けることにより、容易に空気より酸素ガスを分離して、経済性よく使用することができる。

【0006】本発明方法においては、酸素ガスを吹き込んだアンモニア含有排水を、140～180℃の加温条件下で貴金属担持触媒と接触して分解を行う。アンモニアは式(1)のごとく酸素と反応し、窒素ガスと水が生成する。

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad \dots (1)$

触媒を用いることにより反応が促進され、反応温度140～180℃の温度域でアンモニアの酸化分解が可能となる。接触分解の温度が140℃未満であると、アンモニアの分解効率が低下し、反応時間が長くなり反応槽が大型化する。接触分解の温度が180℃を超えると、反応槽内の液を液状に維持するためには圧力を高める必要があり、設備費が高価になる。本発明方法において使用する貴金属担持触媒には特に制限はないが、貴金属を多孔質担体に担持した触媒を好適に使用することができる。貴金属としては、例えば、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウム、ロジウム、金などの貴金属を挙げることができるが、これらの中で白金が活性が高いので特に好適に使用することができる。多孔質担体としては、例えば、チタニア、アルミナ、シリカ、シリカーア*



本発明方法において、第2段の過酸化水素によるアンモニアの酸化接触分解は、140～180℃の加温条件下で貴金属担持触媒と接触させることにより行う。触媒を用いることにより反応が促進され、反応温度140～180℃の温度域でアンモニアの酸化分解が可能となる。接触分解の温度が140℃未満であると、アンモニアの分解効率が低下し、反応時間が長くなり反応槽が大型化する。接触分解の温度が180℃を超えると、反応槽内の液を液状に維持するためには圧力を高める必要があり、設備費が高価になる。本発明方法において使用する貴金属担持触媒には特に制限はないが、貴金属を多孔質担体に担持した触媒を好適に使用することができる。貴金属としては、例えば、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウム、ロジウム、金などの貴金属を挙げるこ

*ルミナなどを挙げることができるが、これらの中でチタニア粒状物を特に好適に使用することができる。チタニアは、耐久性、耐薬品性がよいばかりでなく、アンモニアとの親和性がよく、触媒近辺にアンモニアを引きつけ触媒反応を受けやすくする。貴金属の担体への担持量は、0.05～10重量%であることが好ましく、0.1～1重量%であることがより好ましい。貴金属の担体への担持量が0.05重量%未満であると、アンモニアの分解に必要な触媒活性が不足するおそれがある。貴金属の担体への担持量が10重量%を超えると、触媒のコストが高くなり、実用的でなくなる。多孔質担体の比表面積は10～100m²/gであることが好ましい。多孔質担体の比表面積が10m²/g未満であると、十分な触媒活性が得られないおそれがある。多孔質担体の比表面積が100m²/gを超えると、多孔質担体の強度が低下し、破損しやすくなるおそれがある。本発明方法において、酸素ガスを吹き込んだアンモニア含有排水の反応槽への供給速度は、SV0.1～5h⁻¹とすることが好ましく、SV0.5～3h⁻¹とすることがより好ましい。供給速度がSV0.1h⁻¹未満であると、反応時間が長くなり反応槽が大型化する。供給速度がSV5h⁻¹を超えると、アンモニアの分解が十分に進まず、第2段の接触分解で添加する過酸化水素の量が多くなるおそれがある。本発明方法においては、第1段の酸素ガスの吹き込みによる接触分解により、通常排水中のアンモニアの70%以上が分解除去される運転条件を設定することが好ましい。

【0007】本発明方法においては、第1段の酸素ガスの吹き込みによる接触分解を終了した処理水に、過酸化水素を添加してさらに残留するアンモニアを酸化分解するので、残留するアンモニアと反応当量の過酸化水素の量を計算により求め、その量を超える過酸化水素を添加する。

とができるが、これらの中で白金が活性が高いので特に好適に使用することができる。多孔質担体としては、例えば、チタニア、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナなどを挙げることができるが、これらの中でチタニア粒状物を特に好適に使用することができる。チタニアは、耐久性、耐薬品性がよいばかりでなく、アンモニアとの親和性がよく、触媒近辺にアンモニアを引きつけ触媒反応を受けやすくする。貴金属の担体への担持量は、0.05～10重量%であることが好ましく、0.1～1重量%であることがより好ましい。貴金属の担体への担持量が0.05重量%未満であると、アンモニアの分解に必要な触媒活性が不足するおそれがある。貴金属の担体への担持量が10重量%を超えると、触媒のコストが高くなり、実用的でなくなる。多孔質担体の比表面積は1

0～100m²/gであることが好ましい。多孔質担体の比表面積が10m²/g未満であると、十分な触媒活性が得られないおそれがある。多孔質担体の比表面積が100m²/gを超えると、多孔質担体の強度が低下し、破損しやすくなるおそれがある。本発明方法において、過酸化水素を添加した処理水の反応槽への供給速度は、SV1～50h⁻¹とすることが好ましく、SV5～30h⁻¹とすることがより好ましい。供給速度がSV1h⁻¹未満であると、反応時間が長くなり反応槽が大型化する。供給速度がSV50h⁻¹を超えると、アンモニアの分解除去が完全に行われぬおそれがある。本発明方法においては、第1段の酸素ガスの吹き込みによる接触分解及び第2段の過酸化水素の添加による接触分解により、通常最初のアンモニア含有排水中のアンモニアの99%以上が分解除去される。

【0008】図1は、本発明方法の一態様の工程系統図である。アンモニア含有排水は、原水槽1からポンプ2により圧送され、酸素発生機3から酸素が排水中に吹き込まれる。排水は熱交換器4で余熱の回収により予熱されたのち、さらにヒーター5で所定の温度まで加温され、触媒反応槽A6に送られて、アンモニアと酸素の接触分解反応によりアンモニアが除去される。触媒反応槽Aから流出する処理水には、残留アンモニアと反応当量以上の過酸化水素が添加され、触媒反応槽B7へ送られ、アンモニアと過酸化水素の反応により残留アンモニアがほぼ完全に除去される。触媒反応槽Bを出た処理水は、熱交換器で余熱の回収を行ったのちpH調整などの次工程に送られる。本発明方法は、酸素ガスによる触媒分解と過酸化水素による触媒分解を接続することにより、低圧処理であってもアンモニアを高い除去率で分解し、アンモニア含有排水の効率的な処理を可能とするものである。過酸化水素は酸素より酸化力が強く、性能的には酸化剤として好ましいが、酸素ガスに比べコストが高く、過酸化水素のみによる1段分解処理方法は経済性が悪い。本発明方法は、酸素ガスによりアンモニアの大部分を除去したのち、残留アンモニアのみを過酸化水素で除去することにより、過酸化水素の使用量を少量にとどめ、しかも過酸化水素の高酸化力を活用して処理水中のアンモニア濃度を低減することができる。本発明方法によれば、水中のアンモニアを無害な窒素ガスと水に分解除去することができ、再処理が必要な副生物は発生しない。また、アンモニアの酸化分解に必要な酸素を、空気中からPSA方式で分離して使用することにより、オンサイトで簡単に必要な酸素を供給することができる。PSA方式で分離した酸素ガスを酸化剤に用いると、アンモニアの酸化に必要な酸化剤としてのコストは、一般に亜硝酸ナトリウムを用いる場合の1/10以下、また、過酸化水素のみを用いる場合の1/20以下となる。本発明方法においては、貴金属担持触媒を用いて反応を促進するため、反応効率が高くなり、処理装置を小型化す

ることができる。また、酸素ガスを用いるため、空気を用いる場合に比べて、対象とする排水に吹き込むガス量は理論的には1/5に低減できる。そのため、触媒反応槽内での処理対象排水と触媒の接触効率が改善される。

【0009】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例1

- 10 アンモニア性窒素982mg/リットルを含有し、pHが4.9である発電所排水の処理を行った。この排水に、7kg/cm²(ゲージ圧)の加圧条件で酸素ガスを排水1リットル当たり17リットル(標準状態)吹き込み、155～160℃に加温したのち、1.5mmφのチタニア担体(比表面積55m²/g)に白金0.5重量%を担持した触媒70mlを充填した触媒反応槽に70ml/h(SV=1h⁻¹)の流速で通液処理した。触媒反応槽より流出する処理水中の窒素成分は、アンモニア性窒素220mg/リットル、亜硝酸性窒素1mg/リットル、硝酸性窒素1
- 20 mg/リットル以下、全窒素221mg/リットルであり、この処理による窒素の除去率は77%であった。なお、処理水のpHは2.1であった。次いで、この処理水に過酸化水素を濃度が900mg/リットルになるよう添加し、155～160℃に加熱したのち、上記の白金担持触媒40mlを充填した触媒反応槽に400ml/h(SV=10h⁻¹)の流速で通液処理した。触媒反応槽より流出する処理水中の窒素成分は、アンモニア性窒素1mg/リットル、亜硝酸性窒素1mg/リットル、硝酸性窒素1
- 30 mg/リットル以下、全窒素2mg/リットルであり、最初の発電所排水に対する窒素の除去率は99.8%であった。なお、処理水のpHは2.0であった。以上の結果から、酸素ガスを吹き込んでアンモニア性窒素を接触分解したのち、処理水に過酸化水素を添加して接触分解する本発明の処理方法により、小型の装置によるアンモニア含有排水の高度処理が可能であることが確認された。

【0010】

- 40 【発明の効果】本発明方法は、酸素ガスによるアンモニアの接触分解と過酸化水素によるアンモニアの接触分解を接続したものであり、副生物の発生を伴わず、小型の装置により、アンモニア含有排水を効率的に処理して、全窒素濃度の低い処理水とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明方法の一態様の工程系統図である。

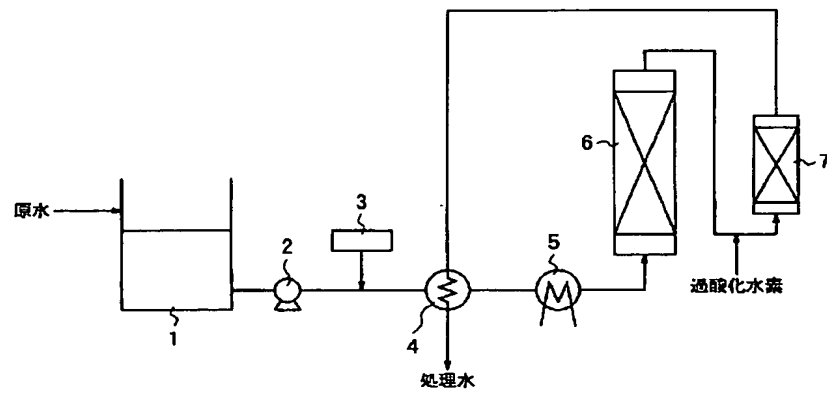
【符号の説明】

- 1 原水槽
- 2 ポンプ
- 3 酸素発生機
- 4 熱交換器
- 50 5 ヒーター

6 触媒反応槽 A

* * 7 触媒反応槽 B

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 香川 公司
 大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 22 号 関西電
 力株式会社内

(72)発明者 浅田 智之
 大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 22 号 関西電
 力株式会社内

※

※ (72)発明者 中原 敏次
 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田
 工業株式会社内

(72)発明者 高林 泰彦
 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田
 工業株式会社内

(72)発明者 上甲 勲
 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田
 工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-117782

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

C02F 1/74

B01J 23/42

C02F 1/58

C02F 1/72

(21)Application number : 07-299272

(71)Applicant : KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE
KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 23.10.1995

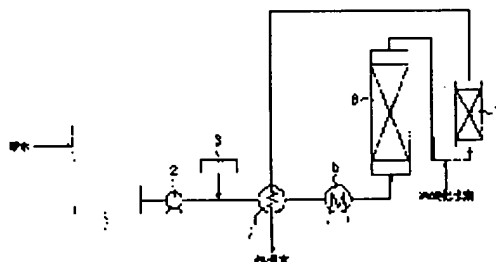
(72)Inventor : YUASA YOSHIRO
IZUMITANI SUSUMU
KAGAWA KOJI
ASADA TOMOYUKI
NAKAHARA TOSHIJI
TAKABAYASHI YASUHIKO
JOKO ISAO

(54) TREATMENT OF AMMONIA-CONTAINING WASTE WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the total nitrogen concn. by blowing a specified gaseous oxygen into an ammonia-contg. waste water under specified pressurized conditions, bringing the water into contact with a noble metal carrying catalyst under specified heated conditions, then adding hydrogen peroxide and bringing the water into contact with a noble metal carrying catalyst under specified heated conditions.

SOLUTION: The ammonia-contg. waste water is sent by a pump 2 from a raw water tank 1 under pressure, and gaseous oxygen having $\geq 90\%$ purity is blown from an oxygen generator 3 into the water at 3-10kg/cm² (gage pressure). The water is heated by the remaining heat in a heat exchanger 4, further heated to 140-180°C by a heater 5 and sent to a catalytic reaction tank 6, and the ammonia is removed by the cracking reaction between ammonia and oxygen catalyzed by a noble metal carrying catalyst. Hydrogen peroxide in an amt. more than the equivalent to residual ammonia is added to the treated water leaving the reaction tank 6, and the water is sent to a catalytic reaction tank 7 and brought into contact with a noble metal carrying catalyst at 140-180°C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] ammonia content drainage -- the bottom of the pressurization conditions of 3-10kg/cm² (gage pressure) -- oxygen gas of 90% or more of purity -- blowing in -- 140-180-degree C warming -- the treated water after making a noble-metals support catalyst contact under conditions -- a hydrogen peroxide -- adding -- 140-180-degree C warming -- the art of the ammonia content drainage characterized by making a noble-metals support catalyst contact under conditions

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the art of ammonia content drainage. In more detail, this invention processes the drainage which contains ammonia in high concentration, and relates to the art of the ammonia content drainage which a total nitrogen makes a treated water 10mg [l.] or less and which can perform a complete treatment economically and efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art] **** rare-to fertilizer industrial-liquid-waste, color industrial-liquid-waste, chip fabrication factory drainage, or plant drainage ***** with remarkable ammonia. Since ammonia serves as a source of eutrophication in a synthesis nature water area, waste water treatment must remove it. As the removal method of the ammonia under drainage, the air oxidation method under elevated-temperature high pressure, the adsorption-treatment method using the zeolite, the method of carrying out pyrolysis processing as an ammonium nitrite, the biological nitrification denitrifying method, etc. are learned from before. The air oxidation method under elevated-temperature high pressure is the method of blowing air into ammonia content drainage under two or more 50 kg/cm high pressure, decomposing ammonia, and removing as nitrogen gas. Since high pressure is needed, a facility turns to an expensive thing up and this method has the fault of becoming easy to corrode a reaction container, with the risk of explosion. The adsorption-treatment method using the zeolite uses the ion-exchange ability which a zeolite has, and although it is the method of adsorbing the ammonia under drainage with a zeolite and removing, since high-concentration ammonia content waste water is discharged in case the zeolite which reached the ion exchange equilibrium is reproduced, it has the fault for which the processing is needed again. warming after the method of carrying out pyrolysis processing as an ammonium nitrite adding a nitrite to drainage containing ammonia and considering as an ammonium nitrite -- it is the method of contacting a noble metal catalyst, decomposing under conditions, and processing as nitrogen gas it is alike, an ammoniacal nitrogen is received and it is necessary to add the nitrite nitrogen of the equivalent, and by this method, since the ammonia which exists during drainage, and the nitrous acid of the equivalent are needed, there is a fault that a running cost becomes high, about the drainage which contains ammonia in high concentration The biological nitrification denitrogenation is the method of returning to nitrogen gas by the denitrifying bacterium, after oxidizing ammonia to nitrous-acid nature or a nitrate nitrogen by the nitrifying bacterium. since this method is a microorganism reaction, a reaction rate needs to take the long residence time late to various change factors the top where decomposition activity is unstable, and the installation area of equipment becomes large, and it needs the after treatment of sludge -- etc. -- it has the fault

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention does not have generating of the by-product which needs reprocessing, processes with a small reactor and is made for the purpose of the thing which can carry out [l.] total-nitrogen concentration in a treated water in 10mg /or less and for which the art of advantageous ammonia content drainage is offered economically.

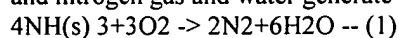
[0004]

[Means for Solving the Problem] the result which repeated research wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem -- the bottom of pressurization of ammonia content drainage -- the oxygen gas of a high grade -- blowing in -- warming -- after cracking catalytically -- further -- a treated water -- a hydrogen peroxide -- adding -- warming -- by cracking catalytically, it finds out that the ammonia under drainage can be processed efficiently, and came to complete this invention based on this knowledge namely, this invention -- (1) ammonia content drainage -- the bottom of the pressurization conditions of 3-10kg/cm² (gage pressure) -- oxygen gas of 90% or more of purity -- blowing in -- 140-180-degree C warming -- the treated water after making a noble-metals support catalyst contact under conditions -- a hydrogen peroxide -- adding -- 140-180-degree C warming -- the art of the ammonia content drainage characterized by making a noble-metals support catalyst contact under conditions is offered As a desirable mode of this invention, furthermore, oxygen gas of 90% or more of (2) purity The art of the ammonia content drainage given in ** (1) term which is oxygen gas separated out of air by the PSA (Pressure Swing Adsorption) method, (3) A noble-metals support catalyst platinum to porosity support The art of ammonia content drainage of the 0.05 - ** (1) term or ** (2) term publication made to support 10% of the weight, And (4) porosity support can mention the art of the ammonia content drainage given in ** (3) term which is the titania granular object of specific surface area 10 - 100m²/g.

[0005]

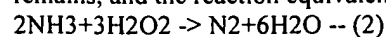
[Embodiments of the Invention] As ammonia content drainage which can apply this invention method, drainage of color works, drainage of fertilizer works, drainage of a chip fabrication factory, drainage of plant, etc. can be mentioned, for example. this invention method is suitable for processing of the ammonia content drainage which contains an ammoniacal nitrogen in high concentration like 500-2,000mg/l. this invention method -- setting -- decomposition of the ammonia of the 1st step -- the bottom of the pressurization condition of 3 - 10 kg/cm² (gauge pressure) -- oxygen gas of 90% or more of purity -- ammonia content drainage -- blowing in -- 140-180-degree C warming -- it carries out by making a noble-metals support catalyst contact under conditions In this invention method, kg [of the pressures of an oxygen gas entrainment / 3-10 /] are cm] 2 (gauge pressure), and they are 5 - 10 kg/cm² (gauge pressure) more preferably. In order to usually perform air oxidation processing of the conventional ammonia content drainage under two or more 50 kg/cm high pressure, neither the risk of explosion nor the problem of the corrosion of a reaction container was avoided. Moreover, when it was going to perform air oxidation under two or less 10 kg/cm low voltage by force, the decomposition efficiency of ammonia was bad, and since equipment was enlarged extremely, it was not realistic. this invention method -- setting -- oxygen gas of 90% or more of purity -- blowing in -- warming -- catalytic-oxidation decomposition of the ammonia under low voltage was attained by cracking catalytically under a condition In this invention method, oxygen gas of 90% or more of purity is used. When the purity of oxygen gas becomes less than 90%, there is a possibility that the capacity of the gas which should be blown may increase, the gas capacity to the liquid in a reaction vessel may increase, the contacting efficiency of three persons of oxygen, liquid, and a catalyst may fall, and the decomposition efficiency of ammonia may fall. Although there is especially no limit in the source of oxygen gas used in this invention method and an oxygen cylinder, liquid oxygen, etc. can be used, by forming the oxygen-evolution equipment by the PSA method, oxygen gas can be easily separated from air and it can be used with sufficient economical efficiency.

[0006] the ammonia content drainage which blew oxygen gas in this invention method -- 140-180-degree C warming -- it decomposes by contacting a noble-metals support catalyst under conditions Like a formula (1), ammonia reacts with oxygen and nitrogen gas and water generate it.



By using a catalyst, a reaction is promoted and the oxidative degradation of ammonia becomes possible in the temperature region which is the reaction temperature of 140-180 degrees C. The decomposition efficiency of ammonia falls that the temperature of catalytic cracking is less than 140 degrees C, reaction time becomes long, and a reaction vessel is enlarged. If the temperature of catalytic cracking exceeds 180 degrees C, in order to maintain the liquid in a reaction vessel liquefied, it is necessary to heighten a pressure, and an installation cost will become expensive. Although there is especially no limit in the noble-metals support catalyst used in this invention method, the catalyst which supported noble metals to porosity support can be used suitably. As noble metals, although noble metals, such as platinum, a ruthenium, palladium, iridium, a rhodium, and gold, can be mentioned, since activity is high, platinum can use it suitably especially in these, for example. As porosity support, although a titania, an alumina, a silica, a silica alumina, etc. can be mentioned, a titania granular object can be especially used suitably in these, for example. Catalytic reaction is made easy for compatibility of a titania with ammonia to be good, for endurance and chemical resistance to to be not only good, but it to draw ammonia near a catalyst, and to receive. As for the amount of support to the support of noble metals, it is desirable that it is 0.05 - 10 % of the weight, and it is more desirable that it is 0.1 - 1 % of the weight. There is a possibility that catalytic activity required for decomposition of ammonia may run short that the amount of support to the support of noble metals is less than 0.05 % of the weight. When the amount of support to the support of noble metals exceeds 10 % of the weight, the cost of a catalyst becomes high and becomes less practical. As for the specific surface area of porosity support, it is desirable that it is 10-100m²/g. There is a possibility that sufficient catalytic activity may not be obtained as the specific surface area of porosity support is under 10m²/g. When the specific surface area of porosity support exceeds 100m²/g, the intensity of porosity support falls and there is a possibility of becoming easy to damage. In this invention method, as for the speed of supply to the reaction vessel of the ammonia content drainage which blew oxygen gas, being referred to as simian-virus0.1-5h-1 is desirable, and being referred to as simian-virus0.5-3h-1 is more desirable. Reaction time becomes it long that a speed of supply is less than [simian-virus0.1h-1], and a reaction vessel is enlarged. When a speed of supply exceeds simian-virus5h-1, decomposition of ammonia does not fully progress but there is a possibility that the amount of the hydrogen peroxide added by the 2nd-step catalytic cracking may increase. In this invention method, it is desirable that 70% or more of the ammonia under drainage usually sets up the service condition by which decomposition removal is carried out by catalytic cracking by the entrainment of the oxygen gas of the 1st step.

[0007] In this invention method, oxidative degradation of the ammonia which adds a hydrogen peroxide to the treated water which ended catalytic cracking by the entrainment of the oxygen gas of the 1st step, and remains further to it is carried out. Since a hydrogen peroxide and ammonia react like a formula (2), the amount of the hydrogen peroxide of the ammonia which remains, and the reaction equivalent is calculated by calculation, and the hydrogen peroxide exceeding the amount is added.



oxidization catalytic cracking of ammonia according [on this invention method and] to the hydrogen peroxide of the 2nd step -- 140-180-degree C warming -- it carries out by making a noble-metals support catalyst contact under conditions By using a catalyst, a reaction is promoted and the oxidative degradation of ammonia becomes possible in the temperature region which is the reaction temperature of 140-180 degrees C. The decomposition efficiency of ammonia falls that the temperature of

catalytic cracking is less than 140 degrees C, reaction time becomes long, and a reaction vessel is enlarged. If the temperature of catalytic cracking exceeds 180 degrees C, in order to maintain the liquid in a reaction vessel liquefied, it is necessary to heighten a pressure, and an installation cost will become expensive. Although there is especially no limit in the noble-metals support catalyst used in this invention method, the catalyst which supported noble metals to porosity support can be used suitably. As noble metals, although noble metals, such as platinum, a ruthenium, palladium, iridium, a rhodium, and gold, can be mentioned, since activity is high, platinum can use it suitably especially in these, for example. As porosity support, although a titania, an alumina, a silica, a silica alumina, etc. can be mentioned, a titania granular object can be especially used suitably in these, for example. Catalytic reaction is made easy for compatibility of a titania with ammonia to be good, for endurance and chemical resistance to be not only good, but it to draw ammonia near a catalyst, and to receive. As for the amount of support to the support of noble metals, it is desirable that it is 0.05 - 10 % of the weight, and it is more desirable that it is 0.1 - 1 % of the weight. There is a possibility that catalytic activity required for decomposition of ammonia may run short that the amount of support to the support of noble metals is less than 0.05 % of the weight. When the amount of support to the support of noble metals exceeds 10 % of the weight, the cost of a catalyst becomes high and becomes less practical. As for the specific surface area of porosity support, it is desirable that it is 10-100m²/g. There is a possibility that sufficient catalytic activity may not be obtained as the specific surface area of porosity support is under 10m²/g. When the specific surface area of porosity support exceeds 100m²/g, the intensity of porosity support falls and there is a possibility of becoming easy to damage. In this invention method, as for the speed of supply to the reaction vessel of the treated water which added the hydrogen peroxide, being referred to as simian-virus1-50h-1 is desirable, and being referred to as simian-virus5-30h-1 is more desirable. Reaction time becomes it long that a speed of supply is less than [simian-virus1h-1], and a reaction vessel is enlarged. When a speed of supply exceeds simian-virus50h-1, there is a possibility that decomposition removal of ammonia may not be performed completely. In this invention method, decomposition removal of the 99% or more of the ammonia under first ammonia content drainage is usually carried out by catalytic cracking by the entrainment of the oxygen gas of the 1st step, and catalytic cracking by addition of the hydrogen peroxide of the 2nd step.

[0008] Drawing 1 is the process flow sheet of one mode of this invention method. Ammonia content drainage is fed with a pump 2 from the raw water tub 1, and while oxygen drains from the oxygen-evolution machine 3, it is blown. After recovery of remaining heat preheats drainage with a heat exchanger 4, it is further warmed to temperature predetermined at a heater 5, it is sent to the catalytic-reaction tub A6, and ammonia is removed by the catalytic-cracking reaction of ammonia and oxygen. The hydrogen peroxide more than remains ammonia and the reaction equivalent is added, it is sent to the catalytic-reaction tub B7, and remains ammonia is removed nearly completely by the reaction of ammonia and a hydrogen peroxide by the treated water which flows out of the catalytic-reaction tub A. After the treated water which came out of the catalytic-reaction tub B collects remaining heat with a heat exchanger, it is sent to the following processes, such as pH manufacture. By connecting the catalyst decomposition by oxygen gas, and the catalyst decomposition by the hydrogen peroxide, even if this invention method is low voltage processing, it decomposes ammonia by the high elimination factor, and it enables efficient processing of ammonia content drainage. Although oxidizing power of a hydrogen peroxide is strong and is efficiently more desirable than oxygen as an oxidizer, compared with oxygen gas, cost is high, and the one-step decomposition art only by the hydrogen peroxide has bad economical efficiency. After this invention method removes the great portion of ammonia by oxygen gas, by removing only remains ammonia with a hydrogen peroxide, it can stop the amount of the hydrogen peroxide used a little, moreover can utilize the high oxidizing power of a hydrogen peroxide, and can reduce the ammonia concentration in a treated water. According to this invention method, decomposition removal of the underwater ammonia can be carried out at harmless nitrogen gas and harmless water, and the by-product which needs reprocessing is not generated. Moreover, required oxygen can be supplied that it is on site and easily by using it by the PSA method out of air, separating oxygen required for the oxidative degradation of ammonia. If the oxygen gas separated by the PSA method is used for an oxidizer, the cost as an oxidizer required for oxidization of ammonia will become 1/20 or less [in the case of using only 1/10 or less and the hydrogen peroxide in the case of generally using a sodium nitrite]. In this invention method, since a reaction is promoted using a noble-metals support catalyst, reaction efficiency becomes high and can miniaturize a processor. Moreover, since oxygen gas is used, compared with the case where air is used, the capacity blown into the target drainage can be theoretically reduced to one fifth. Therefore, processing-object drainage within a catalytic-reaction tub and the contacting efficiency of a catalyst are improved.

[0009]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to it at a detail, this invention is not limited at all by these examples.

The 982mg [l.] example 1 ammoniacal nitrogen was contained, and plant drainage whose pH is 4.9 was processed. After blowing 17l. per 1l. of drainage of oxygen gas (reference condition) into this drainage on the pressurization conditions of 7 kg/cm² (gage pressure) and warming at 155-160 degrees C, dipping processing was carried out by the rate of flow of 70 ml/h (simian-virus=1h-1) at the catalytic-reaction tub which filled up the titania support (specific-surface-area 55m²/g) of 1.5mmphi with 70ml of catalysts which supported 0.5 % of the weight of platinum. The nitrogen components in the treated water which flows out from a catalytic-reaction tub were a 220mg [l.] ammoniacal nitrogen, a 1mg [l.] nitrite nitrogen, a nitrate nitrogen 1mg [l. / or less], and a 221mg [l.] total nitrogen, and the elimination factor of the nitrogen by this processing was 77%. In addition, pH of a treated water was 2.1. Subsequently, after having added so that concentration might become [l.] this treated water in 900mg /about a hydrogen peroxide, and heating at 155-160 degrees C, dipping processing

was carried out by the rate of flow of 400 ml/h (simian-virus=10h-1) at the catalytic-reaction tub filled up with the 40ml of the above-mentioned platinum support catalysts. The nitrogen components in the treated water which flows out from a catalytic-reaction tub were a 1mg [l.] ammoniacal nitrogen, a 1mg [l.] nitrite nitrogen, a nitrate nitrogen 1mg [l. / or less], and a 2mg [l.] total nitrogen, and the elimination factor of nitrogen to the first plant drainage was 99.8%. In addition, pH of a treated water was 2.0. After blowing oxygen gas and cracking an ammoniacal nitrogen catalytically from the above result, it was checked by the art of this invention which adds and cracks a hydrogen peroxide catalytically to a treated water that the complete treatment of the ammonia content drainage by small equipment is possible.

[0010]

[Effect of the Invention] this invention method connects catalytic cracking of ammonia by oxygen gas, and catalytic cracking of the ammonia by the hydrogen peroxide, is not accompanied by generating of a by-product, but with small equipment, ammonia content drainage can be processed efficiently and it can make it the low treated water of total-nitrogen concentration.

[Translation done.]